

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C11D 3/20, 3/02, 3/16, 17/06, 3/39		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/37593 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. November 1996 (28.11.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/02047 (22) Internationales Anmeldedatum: 13. Mai 1996 (13.05.96) (30) Prioritätsdaten: 195 18 695.8 22. Mai 1995 (22.05.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOLDERBAUM, Thomas [DE/DE]; Helene-Wessel-Weg 3, D-40789 Monheim (DE). HÄRER, Jürgen [DE/DE]; Johannes-Hesse-Strasse 3, D- 40597 Düsseldorf (DE). JESCHKE, Peter [DE/DE]; Macher- scheider Strasse 137, D-41468 Neuss (DE). NITSCH, Chris- tian [DE/DE]; Otto-Hahn-Strasse 185, D-40591 Düsseldorf (DE). BEAUJEAN, Hans-Josef [DE/DE]; Carl-Friedrich- Schinkel-Strasse 43, D-41539 Dormagen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>	
(54) Title: ACID GRANULATES CONTAINING REDOX-ACTIVE SUBSTANCES (54) Bezeichnung: REDOXAKTIVE SUBSTANZEN ENTHALTENDE SAURE GRANULATE (57) Abstract <p>The present invention relates to acid granulates containing a redox-active substance. The redox-active substance is protected in this form against undesirable chemical interactions with atmospheric oxygen or other constituents. The granulates of the invention are preferably incorporated into dishwasher detergents, where the redox-active substances, e.g. a transition or main group metal salt or complex, acts especially as a silver corrosion protective agent.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die vorliegende Erfindung betrifft saure, eine redoxaktive Substanz enthaltende Granulate. Die redoxaktive Substanz ist in dieser Form vor unerwünschten chemischen Wechselwirkungen mit Luftsauerstoff oder anderen Inhaltsstoffen geschützt. Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Granulate in maschinellen Geschirrspülmitteln enthalten; dort fungiert die redoxaktive Substanz, z.B. ein Übergangs- oder Hauptgruppenmetallsalz oder -komplex, insbesondere als Silberkorrosionsschutzmittel.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Letland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldan	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Marokkanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

"Redoxaktive Substanzen enthaltende saure Granulate"

Die Erfindung betrifft saure, eine redoxaktive Substanz enthaltende, Granulate; besonders beansprucht werden Reinigungsmittel zum maschinellen Spülen von Geschirr, die solche sauren Granulate enthalten.

Redoxaktive Substanzen müssen in Gegenwart von Luftsauerstoff i.a. stabilisiert werden, um ihre vorzeitige Oxidation zu verhindern. Außerdem werden sie zur Erzielung einer während der Anwendung erwünschten chemischen Reaktion üblicherweise reaktionsfähigen Substanzen oder Substanzgemischen zugemischt, von denen einige in Gegenwart von redoxaktiven Substanzen unerwünschterweise vorzeitig katalytisch zersetzt werden können.

Redoxaktive Substanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind solche Substanzen, die einer leicht ablaufenden, i.a. reversiblen, Oxidation und/oder Reduktion zugänglich sind. Dies können sowohl organische als auch anorganische Substanzen sein.

Beispiele für redoxaktive Substanzen sind Metallsalze oder Metallkomplexe, die beispielsweise maschinellen Geschirrspülmitteln zum Zwecke der Verhinderung der Korrosion von Silberbestecken zugesetzt werden oder aber Metallsalze oder Metallkomplexe, die Wasch- und Reinigungsmitteln als Bleichmittelaktivatoren zugesetzt werden. Die redoxaktiven Substanzen selbst, also z. B. Metallsalze - zu nennen ist beispielsweise MnSO_4 - sind i.a. leicht luftoxidabel, d.h. einerseits muß ein Weg gefunden werden, die redoxaktiven Substanzen von dem sie umgebenden Luftsauerstoff wirksam abzuschirmen; andererseits ist die wirksame Abschirmung von der Umgebung auch deswegen erforderlich, weil redoxaktive Substanzen üblicherweise weiteren Substanzen oder Substanzgemischen, z. B. Wasch- oder Reinigungsmitteln, zugemischt werden, wobei während der Lagerung keinerlei chemische Wechselwirkung zwischen redoxaktiven Substanzen und weiteren Inhaltsstoffen eintreten darf. Erst bei der Anwendung der

...

Substanzgemische, z.B. Wasch- oder Reinigungsmitteln, sind die gezielte Freisetzung der redoxaktiven Substanzen und chemische Wechselwirkungen mit der Umgebung erwünscht.

Im Stand der Technik gibt es Ansatzpunkte zur Lösung dieser Problemstellungen. So hat man beispielsweise redoxaktive Substanzen gecoatet, d.h. vollständig mit einem wasserdichten, aber leicht wieder ablösbaren Material überzogen. Bevorzugte Coatingmaterialien, die nach bekannten Verfahren, etwa Schmelzcoatingverfahren nach Sandvik aus der Lebensmittelindustrie, aufgebracht werden, sind z.B. Paraffine, Mikrowachse, Wachse natürlichen Ursprungs wie Carnaubawachs, Candellilawachs, Bienenwachs, höherschmelzende Alkohole wie beispielsweise Hexadecanol, Seifen oder Fettsäuren.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß diese Methode zwar in einigen Fällen zum Erfolg führt, oftmals aber noch mit Nachteilen behaftet ist. So ist es z.B. technisch nicht immer zu gewährleisten, daß eine lückenlose Coatingschicht erzielt wird. Darüber hinaus hat sich in der Praxis gezeigt, daß die in einem Substanzgemisch enthaltenen gecoateten Partikel nicht selten zur Entmischung neigen, d.h. sich am Boden des Behälters absetzen. Dieser Effekt macht sich umso negativer bemerkbar, je geringer der Gehalt an gecoateten redoxaktiven Substanzen in dem Substanzgemisch ist; da redoxaktive Substanzen i.a. jedoch nur in kleinen Mengen zugesetzt werden, stellt dieser Effekt ein nicht zu übersehendes Problem dar.

Eine einfache Granulierung löst das Problem nur zum Teil, da dann wiederum Wechselwirkungen der redoxaktiven Substanz mit Luftsauerstoff oder anderen Inhaltsstoffen des Substanzgemisches auftreten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, redoxaktive Substanzen so bereitzustellen, daß eine vorzeitige Reaktion der redoxaktiven Substanz mit Luftsauerstoff ebenso verhindert wird wie chemische Wechselwirkungen mit Inhaltsstoffen von Substanzgemischen, denen redoxaktive Substanzen zugemischt werden. Darüber hinaus dürfen keine Entmischungen auftreten. Zur Lösung dieser Aufgabe sollen so wenig wie möglich Arbeitsschritte notwendig sein.

...

Die Aufgabe wurde gelöst durch die Bereitstellung eines Granulats auf Basis einer Trägersubstanz, dessen 1 Gew.-%ige wäßrige Lösung bei 20°C einen pH-Wert kleiner 7, vorzugsweise von 1,5 bis 3,5 aufweist, enthaltend eine Säure und 0,001 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-% und insbesondere 1 bis 10 Gew.-% einer redoxaktiven Substanz.

Granulate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Teilchen, die durch Agglomerationsprozesse aus pulverförmigen Stoffen entstehen. Zur Definition des Begriffs "Granulat" wird hier ausdrücklich auf die Offenbarung in "Winnacker, Küchler, Chemische Technologie, Band 1, Carl Hauser Verlag München Wien 1984, Seiten 384 bis 387", und der dort beschriebenen Methoden der Wirbelbettsprühgranulierung, der Granulierung im Teller, der Granulierung im Mischer sowie der Preß- und Walzengranulierung verwiesen. Die erfindungsgemäßen Granulate werden vorzugsweise durch Aufbaugranulierung in einem handelsüblichen Mischer hergestellt. Hierzu werden die Trägersubstanz und die redoxaktive Substanz in dem Mischer vorgelegt, mit Wasser und/oder wäßrigen Lösungen von weiteren Inhaltsstoffen und/oder weiteren Granulierflüssigkeiten granuliert. Falls erforderlich, wird das Granulat z.B. in einem Wirbelschichttrockner getrocknet und die gewünschte Fraktion abgesiebt. Die Säure kann als Feststoff- und/oder Flüssigkeitskomponente in das Granulat eingetragen werden. Als Trägersubstanzen kommen die in Wasch- und Reinigungsmitteln üblicherweise verwendeten Feststoffe in Frage, z. B. Soda, Natriumcitrat, Citronensäure, Natriumbicarbonat und insbesondere Na_2SO_4 . Als Granulierhilfsmittel, z.B. zur Erhöhung der Kornstabilität können z.B. Carboxylmethylcellulose oder die von der Fa. BASF unter dem Handelsnamen Sokalan vertriebenen Polyacrylate eingesetzt werden.

Der Korndurchmesser der erfindungsgemäßen Granulate kann über das gesamte in dem obengenannten Stand der Technik offenbarte Spektrum variieren, vorzugsweise liegt er bei etwa 0,2 bis 1,8 mm. Die Schüttdichte (nach DIN-ISO 697, Jan. 1987) liegt bei etwa 300 bis 1300 g/l.

Die redoxaktive Substanz ist eine organische oder anorganische Substanz, die einer leicht ablaufenden, i.a. reversiblen, Oxidation und/oder Reduktion zugänglich ist. So fallen beispielsweise typische Komplexbierungs-

...

mittel wie z. B. EDTA oder Hydroxyethandiphosphonsäure oder auch Bleichaktivatoren vom Typ TAED, d.h. Verbindungen, die aufgrund von leicht spaltbaren N-C-Bindungen bleichaktivierend wirken, und verwandte Verbindungen nicht unter diese Definition.

Organische redoxaktive Substanzen sind z.B. Ascorbinsäure, Indol, Cystein, Cystin oder Methionin. Auch die in der internationalen Anmeldung PCT/EP94/01387 offenbarten Kuppler- und Entwicklerverbindungen sind geeignete redoxaktive Substanzen; hier sind insbesondere p-Hydroxyphenylglycin, 2,4-Diaminophenol, 5-Chlor-2,3-pyridindiol, 1-(p-Aminophenyl)-morpholin, Hydrochinon, Brenzcatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin und Pyrogallol zu nennen.

Als anorganische redoxaktive Substanzen sind z.B. die auf verschiedenen Oxidationsstufen des Schwefels basierenden Substanzen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Natriumthiosulfat), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (Natriumdithionit) oder $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (Natriumdisulfit) zu nennen.

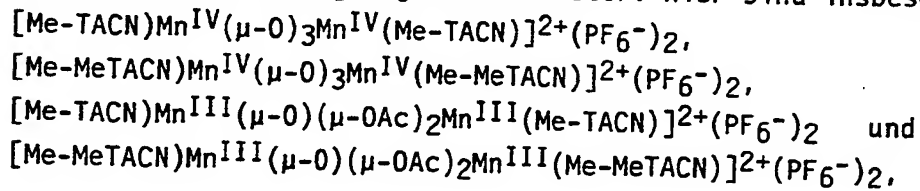
Vorzugsweise handelt es sich bei den anorganischen redoxaktiven Substanzen um Übergangs- oder Hauptgruppenmetallsalze oder -komplexe, die einer leicht ablaufenden Oxidation und/oder Reduktion zugänglich sind. Es wird hierfür ausdrücklich auf die Offenbarung der internationalen Anmeldung PCT/EP94/01386 verwiesen.

Bevorzugt sind die Salze oder Komplexe der Übergangsmetalle, vor allem der Metalle Eisen, Titan, Mangan, Zinn, Kobalt, Nickel und Kupfer.

Insbesondere sind Mangan(II)-, Mangan(III)- und Mangan(IV)-salze oder -komplexe bevorzugt.

Vor allem eignet sich MnSO_4 , in wasserfreier oder wasserhaltiger Form.

Aber auch die in der internationalen Anmeldung WO94/19445 offenbarten Mangankomplexe sind geeignete Vertreter. Hier sind insbesondere zu nennen:



...

wobei Me-TACN für 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan und Me-MeTACN für 1,2,4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan steht.

Eine 1 Gew.-%ige wäßrige Lösung der erfindungsgemäßen Granulate hat bei 20°C einen pH-Wert kleiner 7 (d.h. in der Praxis von 1,0 bis 7), vorzugsweise von 1,5 bis 3,5.

Es hat sich gezeigt, daß die Einhaltung dieses pH-Wert-Bereiches erfindungswesentlich ist und daß insbesondere bei höheren pH-Werten keine wirksame Stabilisierung der redoxaktiven Substanz erzielt wird. Zu diesem Zweck enthalten die erfindungsgemäßen Granulate eine Säure. Prinzipiell kommen alle nichtoxidierenden Säuren in Frage, z.B. mono- und bifunktionelle Carbonsäure oder Hydroxycarbonsäuren, besonders Maleinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Schwefelsäure, Alkanbenzolsulfonsäuren oder Fettsäuren. Bevorzugt werden jedoch Zitronensäure und Weinsäure bzw. deren Mischungen eingesetzt; ganz besonders eignet sich Zitronensäure.

Eine besonders bevorzugte Mischung ist die Kombination aus einer von Maleinsäure, Glutarsäure oder Adipinsäure verschiedenen Säure (z. B. Weinsäure und insbesondere Zitronensäure) und Maleinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure oder deren Gemischen. Maleinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure oder deren Gemische sind in dieser besonderen Ausführungsform in einer Menge von maximal 10 Gew.-%, vorzugsweise maximal 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Granulat, enthalten.

Auf für diese besondere Ausführungsform gilt selbstverständlich, daß der o.g. pH-Wert-Bereich eingehalten werden muß.

...

Die Säuren können dabei in Form eines Feststoffes, als Schmelze oder einer wäßrigen Lösung in der Granulation eingesetzt werden. Flüssige Säuren wie z.B. H_2SO_4 kommen als wäßrige Lösungen zum Einsatz.

Die erfindungsgemäßen Granulate können als solche bevorratet werden und erst im Moment der Anwendung Substanzen oder Substanzgemischen, mit denen die in den Granulaten enthaltene redoxaktive Substanz eine chemische Wechselwirkung eingehen soll, zugemischt werden. Die Granulate können aber auch bereits gemeinsam mit Substanzen oder Substanzgemischen gelagert werden, da die in den erfindungsgemäßen Granulaten enthaltenen redoxaktiven Substanzen nicht nur gegenüber Luftsauerstoff geschützt sind, sondern auch gegenüber vorzeitigen unerwünschten chemischen Wechselwirkungen mit Inhaltsstoffen der Substanzgemische, z.B. Aktivsauerstoff-haltigen Verbindungen, passiviert sind; darüber hinaus treten auch keine Entmischungen auf. Dies gilt unabhängig davon, ob die Substanzgemische selbst in granularer Form vorliegen oder aber als herkömmliches Pulver.

Die in den erfindungsgemäßen Granulaten enthaltenen redoxaktiven Substanzen können, neben anderen Funktionen, z.B. folgende Funktionen ausüben:

- in Textilwaschmitteln können sie als Bleichaktivatoren oder -acceleratoren wirken,
- in maschinellen Geschirrspülmitteln können sie als Silberkorrosionsschutzmittel wirken.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist ein Mittel zum maschinellen Spülen von Geschirr enthaltend 15 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% Builderkomponenten, 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-% Bleichmittel auf Sauerstoffbasis und 0,3 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% des oben beschriebenen, eine redoxaktive Substanz enthaltenden, Granulats.

Die redoxaktive Substanz fungiert dabei nicht zwingend, aber vorzugsweise als Silberkorrosionsschutzmittel.

...

Die Funktion als Silberkorrosionsschutzmittel erfüllt die redoxaktive Substanz insbesondere bei Verwendung der bereits oben beschriebenen bevorzugten redoxaktiven Substanzen, z.B. Mangan(II)-, Mangan(III)- oder Mangan(IV)-salzen oder -komplexen.

Besonders in niederalkalischen, Aktivsauerstoffbleichmittel-haltigen maschinellen Geschirrspülmitteln ist die Verwendung von Silberkorrosionsschutzmitteln angezeigt, da Silberbesteck und -geschirr ansonsten Korrosionserscheinung zeigt, die von einer leichten bräunlichen Verfärbung bis hin zu dunklen Belägen reichen kann; unter niederalkalischen maschinellen Geschirrspülmitteln werden im Rahmen der Erfindung solche verstanden, deren 1 Gew.-%ige wäßrige Lösung einen pH-Wert von 8,0 bis 11,5, vorzugsweise von 9,0 bis 10,5, aufweist.

Als Builderkomponenten kommen prinzipiell alle in maschinellen Geschirreinigungsmitteln üblicherweise eingesetzten Builder, vor allem, aber nicht ausschließlich, wasserlösliche Builder, in Frage, z. B. polymere Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können. Beispiele hierfür sind: Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze bzw. Gemische aus Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze bzw. Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Die Mengen an Phosphat liegen im Bereich von bis zu etwa 60 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel; aus ökologischen Gründen sind die erfindungsgemäßen Mittel jedoch vorzugsweise frei von solchen Phosphaten. Weitere mögliche, wasserlösliche, Builderkomponenten sind z. B. organische Polymere nativen oder synthetischen Ursprungs, vor allem Polycarboxylate, die insbesondere in Hartwassersystemen als Co-Builder wirken. In Betracht kommen beispielsweise Polyacrylsäuren und Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure sowie die Natriumsalze dieser Polymersäuren. Handelsübliche Produkte sind z.B. Sokalan(R) CP 5 und PA 30 von BASF, Alcospense(R) 175 oder 177 von Alco, LMW(R) 45 N und SPO2 N von Norsohaas. Zu den nativen Polymeren gehören beispielsweise oxidierte Stärke (siehe z. B. DE 42 28 786) und Polyaminosäuren wie Polyglutaminsäure oder Polyasparaginsäure, z. B. der Firmen Cygnus bzw. SRCHEM.

...

Weitere mögliche Builderkomponenten sind natürlich vorkommende Hydroxycarbonsäuren wie z. B. Mono-, Dihydroxybernsteinsäure, α -Hydroxypropionsäure und Gluconsäure. Bevorzugte Builderkomponenten sind die Salze der Zitronensäure, insbesondere Natriumcitrat. Als Natriumcitrat kommen wasserfreies Trinatriumcitrat bzw. vorzugsweise Trinatriumcitratdihydrat in Betracht. Trinatriumcitratdihydrat kann als fein- oder grobkristallines Pulver eingesetzt werden. In Abhängigkeit vom letztlich in den erfindungsgemäßen Mitteln eingestellten pH-Wert können auch die zu Citrat korrespondierenden Säuren vorliegen.

Als Bleichmittel auf Sauerstoffbasis kommen in erster Linie Natriumperboratmono- und -tetrahydrat oder Natriumpercarbonat in Betracht. Der Einsatz von Natriumpercarbonat hat Vorteile, da sich dieses besonders günstig auf das Korrosionsverhalten an Gläsern auswirkt. Das Bleichmittel auf Sauerstoffbasis ist deshalb vorzugsweise ein Percarbonat-Salz, insbesondere Natriumpercarbonat. Da Aktivsauerstoff erst bei erhöhten Temperaturen von allein seine volle Wirkung entfaltet, werden oftmals zu seiner Aktivierung in der Geschirrspülmaschine sogenannte Bleichmittelaktivatoren in Mengen von bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 6 Gew.-% eingesetzt. Als Bleichmittelaktivatoren dienen organische, O- oder N-(C₁-C₁₂)-acylgruppenhaltige Bleichmittelaktivatoren, z.B. PAG (Pentaacetylglucose), DADHT (1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin) und ISA (Isatosäureanhydrid), vorzugsweise jedoch N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin (TAED). Überdies kann auch der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten bzw. Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat zweckdienlich sein. All diese Substanzen sind jedoch nicht zu den oben näher beschriebenen redox-aktiven Substanzen zu zählen.

Zur besseren Ablösung Eiweiß-, Fett- oder Stärke-haltiger Speisereste enthalten die erfindungsgemäßen Geschirreinigungsmittel Enzyme wie Proteasen, Amylasen, Lipasen und Cellulasen, beispielsweise Proteasen wie BLAP(R) 140 der Firma Henkel; Optimase(R) -M-440, Optimase(R) -M-330, Opticlean(R) -M-375, Opticlean(R) -M-250 der Firma Solvay Enzymes; Maxacal(R) CX 450.000, Maxapem(R) der Firma Ibis; Savinase(R) 4,0 T, 6,0 T, 8,0 T der Firma Novo; Esperase(R) T der Firma Ibis und Amylasen wie

...

Termamyl(R) 60 T, 90 T der Firma Novo; Amylase-LT(R) der Firma Solvay Enzymes oder Maxamyl(R) P 5000, CXT 5000 oder CXT 2900 der Firma Ibis; Lipasen wie Lipolase(R) 30 T der Firma Novo; Cellulasen wie Celluzym(R) 0,7 T der Firma Novo Nordisk. Vorzugsweise enthalten die Geschirreinigungs-mittel Proteasen und/oder Amylasen.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Mittel zusätzlich die in üblichen, maschinellen Geschirreinigungsmitteln enthaltenen Alkaliträger wie z. B. Alkalisilikate, Alkalicarbonat und/oder Alkalihydrogencarbonate. Zu den üblicherweise vor allem in niederalkalischen eingesetzten Alkaliträgern zählen Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkalisilikate mit einem Molverhältnis $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$ (M = Alkaliatom) von 1,5 : 1 bis 2,5 : 1. Alkalisilikate können dabei in Mengen von bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein. Auf den Einsatz der hoch alkalischen Metasilikate als Alkaliträger wird vorzugsweise verzichtet. Das in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt eingesetzte Alkaliträgersystem ist ein Gemisch aus im wesentlichen Carbonat und Hydrogencarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat und Hydrogencarbonat, das in einer Menge von bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten ist. Je nachdem, welcher pH-Wert letztendlich gewünscht bzw. eingestellt wird, variiert das Verhältnis von eingesetztem Carbonat und eingesetztem Hydrogencarbonat; üblicherweise wird jedoch ein Überschuß an Natriumhydrogencarbonat eingesetzt, so daß das Gewichtsverhältnis zwischen Hydrogencarbonat und Carbonat im allgemeinen 1 : 1 bis 15 : 1 beträgt.

Den erfindungsgemäßen Mitteln können gegebenenfalls auch noch Tenside, insbesondere schwach schäumende nichtionische Tenside zugesetzt werden, die der besseren Ablösung fetthaltiger Speisereste, als Netzmittel, als Granulierhilfsmittel oder als Dispergierhilfsmittel zur besseren, homogenen Verteilung der vorgenannten Silberkorrosionsschutzmittel in der Spülflotte und auf den Silberoberflächen dienen. Ihre Menge beträgt dann bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 3 Gew.-%. Üblicherweise werden extrem schaumarme Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise C_{12} - C_{18} -Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere, als schaumarm bekannte nichtionische Tenside verwenden, wie z. B. C_{12} - C_{18} -Alkylpolyethylenglykol-polybutylenglykolether mit jeweils bis zu 8

...

Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül, endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylenglykolmischether sowie die zwar schäumenden, aber ökologisch attraktiven C₈-C₁₄-Alkylpolyglucoside mit einem Polymerisierungsgrad von etwa 1 - 4 (z. B. APG(R) 225 und APG(R) 600 der Firma Henkel) und/oder C₁₂-C₁₄-Alkylpolyethylenglykole mit 3 - 8 Ethylenoxideinheiten im Molekül. Es sollte eine gebleichte Qualität verwendet werden, da sonst ein braunes Granulat entsteht. Ebenfalls geeignet sind Tenside aus der Familie der Glucamide wie zum Beispiel Alkyl-N-Methyl-Glucamide (Alkyl = Fettalkohol mit der C-Kettenlänge C₆-C₁₄). Es ist teilweise vorteilhaft, wenn die beschriebenen Tenside als Gemische eingesetzt werden, z. B. die Kombination Alkylpolyglykosid mit Fettalkoholethoxylaten oder Glucamide mit Alkylpolyglykosiden usw.

Sofern die Reinigungsmittel bei der Anwendung zu stark schäumen, können ihnen noch bis zu 6 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis 4 Gew.-% einer schaumdrückenden Verbindung, vorzugsweise aus der Gruppe der Silikonöle, Gemische aus Silikonöl und hydrophobierter Kieselsäure, Paraffinöl/Guerbetalkohole, Paraffine, hydrophobierter Kieselsäure, der Bisstearinsäureamide und sonstiger weiterer bekannter im Handel erhältliche Entschäumer zugesetzt werden. Weitere fakultative Zusatzstoffe sind z. B. Parfümöle.

Die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel liegen vorzugsweise als pulverförmige oder granulare Präparate oder tablettenförmige Präparate vor, die hergestellt werden, indem die redoxaktive Substanz enthaltenden Granulate in üblicher Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktieren und/oder durch Sprühtrocknung, hergestellten Grundrezepturen zugemischt und gegebenenfalls tablettiert werden.

...

B e i s p i e l e

I. Es wurden erfindungsgemäße Granulate der folgenden Zusammensetzungen hergestellt (Angaben in Gew.-%):

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4
Zitronensäure	87,4	44,0	90,0	45,0
Na-sulfat	-	44,0	-	45,0
Mn-sulfat	9,7	10,0	10,0	10,0
Sokalan DCS*	2,9	2,0	-	-
pH-Wert einer 1 Gew.-%igen wäßrigen Lösung	2,29	2,54	2,55	2,28
pH-Wert einer 10 Gew.-%igen wäßrigen Lösung	1,76	2,06	2,07	1,69

* Dicarbonsäuregemisch aus Adipinsäure, Glutarsäure und Bernsteinsäure
(Fa. BASF)

In einem 130 Liter Pflugscharmischer der Fa. Lödige wurde Zitronensäure, Natriumsulfat und Mangan(II)sulfat vorgelegt, mit Wasser oder einer wäßrigen Sokalan DCS^R (BASF) granuliert und anschließend in einem Wirbelschichttrockner getrocknet. Eine Reaktion des Mangans zu höheren Oxidationsstufen tritt nicht ein.

Dann wurde der Aktivsauerstoffgehalt unmittelbar nach der Herstellung sowie nach 4 Wochen Lagerung (bei 30°C und 80 % relativer Feuchte) bestimmt. Der Gehalt an Aktivsauerstoff wurde in saurer Lösung durch potentiometrische Titration mit einer 0,04 molaren KMnO₄-Lösung mit einem

...

Titroprozessor 682 (Fa. Metrohm) bestimmt. Dazu wurde eine Platinelektrode (Fa. Metrohm) verwendet; als Bezugselektrode diente eine Kalomelelektrode.

Es ergaben sich folgende Resultate:

	Aktivsauerstoffgehalt in Gew.-%, Anfangswert	nach 4 Wochen Lagerung
1	1,37	1,17
2	1,32	1,20
3	1,45	1,29
4	1,29	1,12

Eine Aufmischung zu einem niederalkalischen Maschinengeschirrspülmittel der Zusammensetzung I, der 3,6 % der genannten Granulate 1 bis 4 enthält zeigt eine deutlich verzögerte Oxidation des Mangan(II)sulfats und eine Stabilität der Bleichkomponente, die mit dem entsprechenden Mangansalz-freien, niederalkalischen Reiniger vergleichbar ist.

II. In einem Pflugscharmischer wurden die Vorgemische 5 bis 8 (erfindungs-gemäß) sowie das Vorgemisch V9 (nicht erfindungsgemäß) hergestellt, anschließend auf einer Walzenpresse der Alexanderwerke, Typ WP 50 N / 75 kompaktiert und der Feinkornanteil (kleiner 0,2 mm) abgesiebt.

...

- 13 -

	5	6	7	8	V9
Zitronensäure, wasserfrei	91,5	89,5	-	90	-
Zitronensäure x 1H ₂ O	-	-	96,5	-	-
Natriumbicarbonat	-	-	-	-	95
Natriumsulfat	-	-	-	-	-
Cystin	2,5	2,5	2,5	-	2,5
saure Cystinlösung*	-	-	-	10	-
Wasser	6	8	1	-	2,5
pH-Wert der 1 Gew.-%igen wäßrigen Lösung	2,1	2,2	2,1	2,0	8,2

* saure Cystinlösung $\hat{=}$ Cystin 25 Gew.-%, H₂SO₄ 17 Gew.-%, Wasser 58 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Granulate 5 bis 8 waren stabil, das nicht-erfindungsgemäße Granulat V9 verfärbte sich gelb und spaltete NH₃ ab.

...

Es wurden erfindungsgemäße Mittel zum maschinellen Spülen von Geschirr der folgenden Zusammensetzungen hergestellt (Angaben in Gew.-%):

Die Silberschutzwirkung wurde wie folgt bewertet:

Silberlöffel (Typ WMF, Hotelbesteck, Form Berlin) wurden mit einem Silberreiniger gereinigt, mit Benzin entfettet und getrocknet. Dann wurde eine Geschirrspülmittellösung aus 500 g 35°C warmen Wassers mit 16°d Härte und 2,5 g Reiniger I - VIII bereitet. Dann wurden die Silberlöffel eingetaucht und die Lösung auf 65°C erwärmt. Nach ca. 20 Minuten war die Endtemperatur von 65°C erreicht; die Silberlöffel wurden dann noch 10 Minuten lang in der Lösung belassen, anschließend entnommen, mit Wasser abgespült und visuell beurteilt. Dazu wurden die Anlauffarben im Bereich 0 bis 5 bewertet:

(0 = keine Veränderung, 1 = völlig mattierte (kaum verfärbte) Oberfläche, 2 = teilweise (fleckartige) (Schwarz-)färbung, 3 = mäßige flächendeckende Verfärbung, 4 = ganzflächige Dunkel-/Violett-färbung, 5 = Schwarzfärbung (gleichmäßig bis gestreift)).

...

- 15 -

Inhaltstoffe	I	II	III	IV
Trinatriumcitratdihydrat	40	35	-	50
Pentatriumtriphosphat	-	-	50	-
Polycarboxylat (Sokalan CP5 der Fa. BASF)	5	10	-	-
Soda	10	-	20	5
Natriumhydrogencarbonat	19	-	-	22
Natrium-Disilikat	5	35	10	-
Natrium-Perborat · 1 H ₂ O	10	-	-	-
Natrium-Percarbonat	-	7	12	10
TAED	3	5	2	4
Fettalkoholethoxylat	1	2,5	1	2
Amylase	1	0,5	0,5	1,5
Protease	1	0,5	0,5	1,5
Lipase	1	-	-	-
erfindungsgemäßes Granulat	(Nr. 1) 4	(Nr. 2) 4	(Nr. 3) 4	(Nr. 4) 4
Isocyanursäure	-	0,5	-	-
Silberschutzwirkung	1	0	0	2
pH der 1%igen wäßrigen Lösung	9,5	10,7	9,8	9,2

...

Inhaltstoffe	V	VI	VII	VIII
Trinatriumcitratdihydrat	40	35	-	50
Pentatriumtriphosphat	-	-	50	-
Polycarboxylat (Sokalan CP5 der Fa. BASF)	5	10	-	-
Soda	10	-	20	5
Natriumhydrogencarbonat	19	-	-	23,5
Natrium-Disilikat	4,2	34	8	-
Natrium-Perborat · 1 H ₂ O	10	-	-	-
Natrium-Percarbonat	-	7	12	10
TAED	3	5	2	4
Fettalkoholethoxylat	1	2,5	1	2
Amylase	1	0,5	0,5	1,5
Protease	1	0,5	0,5	1,5
Lipase	1	-	-	-
erfindungsgemäßes Granulat	(Nr. 5) 4	(Nr. 6) 5	(Nr. 7) 6	(Nr. 8) 2
Isocyanursäure	0,8	0,5	-	0,5
Silberschutzwirkung	0	2	2	1
pH der 1%igen wäßrigen Lösung	9,4	10,7	9,9	9,2

P a t e n t a n s p r ü c h

1. Granulat, dessen 1 Gew.-%ige wäßrige Lösung bei 20°C einen pH-Wert kleiner 7, vorzugsweise von 1,5 bis 3,5 aufweist, enthaltend eine Säure und 0,001 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, und insbesondere 1 bis 10 Gew.-% einer redoxaktiven Substanz.
2. Granulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die redoxaktive Substanz ein Übergangs- oder Hauptgruppenmetallsalz oder -komplex ist.
3. Granulat nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die redoxaktive Substanz ein Salz oder Komplex eines Metalls ausgewählt aus der Gruppe Eisen, Titan, Mangan, Zinn, Kobalt, Nickel und Kupfer ist.
4. Granulat nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die redoxaktive Substanz ein Mangan(II)-, Mangan(III)- oder Mangan(IV)-salz oder -komplex ist.
5. Granulat nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die redoxaktive Substanz MnSO_4 ist.
6. Granulat nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die redoxaktive Substanz ausgewählt ist aus den Mangankomplexen
 $[\text{Me-TACN})\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_3\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Me-TACN})]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$,
 $[\text{Me-MeTACN})\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_3\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Me-MeTACN})]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$,
 $[\text{Me-TACN})\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OAc})_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{Me-TACN})]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ und
 $[\text{Me-MeTACN})\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OAc})_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{Me-MeTACN})]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$,
wobei Me-TACN für 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan und Me-MeTACN für 1,2,4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan steht.
7. Granulat nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure ausgewählt ist aus Zitronensäure und Weinsäure.

...

8. Mittel zum maschinellen Spülen von Geschirr enthaltend 15 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% Builderkomponenten, 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-% Bleichmittel auf Sauerstoffbasis und 0,3 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% Granulat gemäß der Ansprüche 1 bis 7.
9. Mittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß seine 1 Gew.-%ige wäßrige Lösung einen pH-Wert von 8,0 bis 11,5, vorzugsweise 9,0 bis 10,5 aufweist.
10. Mittel nach Anspruch 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Builderkomponente ein Salz der Zitronensäure, vorzugsweise Trinatriumcitrat, enthalten ist.
11. Mittel nach Anspruch 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Bleichmittel auf Sauerstoffbasis ein Percarbonat-Salz, vorzugsweise Natriumpercarbonat, enthalten ist.

...

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/02047

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C11D3/20 C11D3/02 C11D3/16 C11D17/06 C11D3/39

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,38 25 317 (LABORATORIEN HAUSMANN) 15 February 1990 see claims 1-4,7,8 ---	1-4,7,8, 11
X	WO,A,94 21777 (UNILEVER) 29 September 1994 see claims 2,4,5 see page 1, line 4-16 ---	1-4,6
A		8
A	WO,A,94 26860 (HENKEL) 24 November 1994 cited in the application see claims 1,2,5,6,12,13 ---	1,8-11
A	EP,A,0 207 633 (NATIONAL MEDICAL CARE) 7 January 1987 see claims 1,5,11,22 ---	1,7
A	WO,A,94 26859 (HENKEL) 24 November 1994 see claims 1-8,10,11 ---	1-5,8-11
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- * "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- * "E" earlier document but published on or after the international filing date
- * "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- * "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- * "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

* "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

* "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

* "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 October 1996

Date of mailing of the international search report

23. 10 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bellingen, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/02047

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,5 268 283 (H.A. MOTHES ET AL.) 7 December 1993 see column 4, line 49-58 ---	7
A	EP,A,0 612 843 (UNILEVER) 31 August 1994 see page 3, line 51-54 see page 4, line 4-11; claims 1-3 ---	1,7
P,A	EP,A,0 710 714 (PROCTER & GAMBLE) 8 May 1996 see claim 11 -----	6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/02047

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-3825317	15-02-90	NONE	
WO-A-9421777	29-09-94	AU-A- 6208294	11-10-94
WO-A-9426860	24-11-94	DE-A- 4315397	10-11-94
		DE-A- 4338724	18-05-95
		CA-A- 2162459	24-11-94
		CA-A- 2162460	24-11-94
		CZ-A- 9502348	17-01-96
		CZ-A- 9502625	14-02-96
		WO-A- 9426859	24-11-94
		EP-A- 0697035	21-02-96
		EP-A- 0697036	21-02-96
		HU-A- 73028	28-06-96
		HU-A- 73025	28-06-96
		PL-A- 311594	19-02-96
		PL-A- 311624	04-03-96
EP-A-207633	07-01-87	US-A- 4690772	01-09-87
		AU-B- 593555	15-02-90
		AU-A- 5795586	11-12-86
		CA-A- 1268112	24-04-90
		DE-A- 3681083	02-10-91
		IE-B- 59186	26-01-94
		JP-A- 62089602	24-04-87
		US-A- 5192459	09-03-93
WO-A-9426859	24-11-94	DE-A- 4315397	10-11-94
		DE-A- 4325922	09-02-95
		CA-A- 2162459	24-11-94
		CA-A- 2162460	24-11-94
		CZ-A- 9502348	17-01-96
		CZ-A- 9502625	14-02-96
		WO-A- 9426860	24-11-94
		EP-A- 0697035	21-02-96
		EP-A- 0697036	21-02-96
		HU-A- 73028	28-06-96
		HU-A- 73025	28-06-96
		PL-A- 311594	19-02-96
		PL-A- 311624	04-03-96

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Application No

PCT/EP 96/02047

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-5268283	07-12-93	US-A- 5045459	03-09-91
		US-A- 5104799	14-04-92
		US-A- 5149643	22-09-92
		AU-A- 3851893	18-11-93
		CA-A- 2095277	13-11-93
		EP-A- 0574685	22-12-93
		JP-A- 6033095	08-02-94
		AT-T- 125249	15-08-95
		CA-A- 2051366	06-04-92
		DE-D- 69111355	24-08-95
		DE-T- 69111355	04-01-96
		EP-A- 0479084	08-04-92
		ES-T- 2074620	16-09-95
		JP-A- 4262786	18-09-92

EP-A-612843	31-08-94	NONE	

EP-A-710714	08-05-96	GB-A- 2294705	08-05-96

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 C11D3/20 C11D3/02 C11D3/16 C11D17/06 C11D3/39

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
------------	--	--------------------

X	DE,A,38 25 317 (LABORATORIEN HAUSMANN) 15. Februar 1990 siehe Ansprüche 1-4,7,8 ---	1-4,7,8, 11
X	WO,A,94 21777 (UNILEVER) 29. September 1994 siehe Ansprüche 2,4,5 ---	1-4,6
A	WO,A,94 26860 (HENKEL) 24. November 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,2,5,6,12,13 ---	8
A	WO,A,94 26860 (HENKEL) 24. November 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,2,5,6,12,13 ---	1,8-11
A	EP,A,0 207 633 (NATIONAL MEDICAL CARE) 7. Januar 1987 siehe Ansprüche 1,5,11,22 ---	1,7
A	WO,A,94 26859 (HENKEL) 24. November 1994 siehe Ansprüche 1-8,10,11 ---	1-5,8-11

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Oktober 1996

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23. 10. 96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Bellingen, I

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

thatic 's Aktenzeichen

PCT/EP 96/02047

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,5 268 283 (H.A. MOTHES ET AL.) 7.Dezember 1993 siehe Spalte 4, Zeile 49-58 ---	7
A	EP,A,0 612 843 (UNILEVER) 31.August 1994 siehe Seite 3, Zeile 51-54 siehe Seite 4, Zeile 4-11; Ansprüche 1-3 ---	1,7
P,A	EP,A,0 710 714 (PROCTER & GAMBLE) 8.Mai 1996 siehe Anspruch 11 -----	6

1

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 96/02047

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-3825317	15-02-90	KEINE	
WO-A-9421777	29-09-94	AU-A- 6208294	11-10-94
WO-A-9426860	24-11-94	DE-A- 4315397	10-11-94
		DE-A- 4338724	18-05-95
		CA-A- 2162459	24-11-94
		CA-A- 2162460	24-11-94
		CZ-A- 9502348	17-01-96
		CZ-A- 9502625	14-02-96
		WO-A- 9426859	24-11-94
		EP-A- 0697035	21-02-96
		EP-A- 0697036	21-02-96
		HU-A- 73028	28-06-96
		HU-A- 73025	28-06-96
		PL-A- 311594	19-02-96
		PL-A- 311624	04-03-96
EP-A-207633	07-01-87	US-A- 4690772	01-09-87
		AU-B- 593555	15-02-90
		AU-A- 5795586	11-12-86
		CA-A- 1268112	24-04-90
		DE-A- 3681083	02-10-91
		IE-B- 59186	26-01-94
		JP-A- 62089602	24-04-87
		US-A- 5192459	09-03-93
WO-A-9426859	24-11-94	DE-A- 4315397	10-11-94
		DE-A- 4325922	09-02-95
		CA-A- 2162459	24-11-94
		CA-A- 2162460	24-11-94
		CZ-A- 9502348	17-01-96
		CZ-A- 9502625	14-02-96
		WO-A- 9426860	24-11-94
		EP-A- 0697035	21-02-96
		EP-A- 0697036	21-02-96
		HU-A- 73028	28-06-96
		HU-A- 73025	28-06-96
		PL-A- 311594	19-02-96
		PL-A- 311624	04-03-96

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Patent Aktenzeichen

PCT/EP 96/02047

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-5268283	07-12-93	US-A- 5045459	03-09-91
		US-A- 5104799	14-04-92
		US-A- 5149643	22-09-92
		AU-A- 3851893	18-11-93
		CA-A- 2095277	13-11-93
		EP-A- 0574685	22-12-93
		JP-A- 6033095	08-02-94
		AT-T- 125249	15-08-95
		CA-A- 2051366	06-04-92
		DE-D- 69111355	24-08-95
		DE-T- 69111355	04-01-96
		EP-A- 0479084	08-04-92
		ES-T- 2074620	16-09-95
		JP-A- 4262786	18-09-92
EP-A-612843	31-08-94	KEINE	
EP-A-710714	08-05-96	GB-A- 2294705	08-05-96